PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/03595 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: B05D A2 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99) (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, PCT/EP98/04439 (21) Internationales Aktenzeichen: IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1998 (16.07.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 30 890.2

18. Juli 1997 (18.07.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER. Ekkehard [DE/DE]; Austrasse 55, D-97222 Rimpar (DE).
- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Fitzner, Münch & Jungblut, Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER COATINGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE

(57) Abstract

The invention relates to a method for applying a multilayer coating to a substrate surface, comprising the following steps: (1) application of an aqueous base lacquer (A) to the substrate surface; (2) formation of a polymer film from the aqueous base lacquer (A) applied in step (1); (3) application of an aqueous transparent covering lacquer (B) to the base lacquer coat obtained in accordance with step (2); and, lastly (4) baking of both the base lacquer coat and the covering lacquer coat. The base lacquer (A) contains at least one binder, containing a hydroxyl group, in an aqueous solution or dispersion, as well as a stable aqueous dispersion of a hydrophobic aminoplast resin, produced with an emulsifier containing a hydroxyl group. The invention also relates to substrates coated in accordance with the inventive procedure.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, umfassend folgende Schritte: (1): Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A auf die Substratoberfläche. (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A, (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht und abschließend (4): gemeinsames Einbrennen der Basislackschicht und der Decklackschicht, wobei der Basislack A mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel in wäßriger Lösung oder Dispersion und eine mit einem hydroxylgruppenhaltigen Emulgator hergestellte stabile wässrige Dispersion eines hydrophobierten Aminoplastharzes enthält, sowie gemäß erfindungsgemäßem Verfahren beschichtete Substrate.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Моласо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung mehrschichtiger Überzüge

Gebiet der Erfindung

5

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche durch sukzessives Aufbringen eines wäßrigen Basislacks und eines wäßrigen Decklacks sowie das gemeinsame Einbrennen der Basislackschicht und der Decklackschicht, wobei der wäßrige Basislack mit hydroxylgruppenhaltigen Emulgatoren emulgierte hydrophobierte Aminoplastharze enthält.

Stand der Technik

15

20

Insbesondere bei der Automobillackierung, aber auch in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren übereinander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sogenannten "Basecoat/Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, das heißt es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Ablüftzeit ohne Einbrennschritt (naß-in-naß-Verfahren) mit einem Klarlack überlackiert.

Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt.

Besonders große Bedeutung hat das "Basecoat/Clearcoat"-Verfahren bei der Applikation von Automobildecklacken, inbesondere bei Metalleffektlacken, erlangt.

Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basislacke einzusetzen.

Die Beschichtungszusammensetzungen zur Herstellung dieser
Basislackschichten müssen nach dem heute üblichen rationellen "naß-innaß"-Verfahren verarbeitbar sein, das heißt sie müssen nach einer kurzen
Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt mit einer transparenten
Deckschicht überlackiert werden, ohne störende Anlöseerscheinungen
und "strike-in"-Phänomene zu zeigen.

10

15

20

In DE-A-40 28 386 wird ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche beschrieben, bei welchem (1) als Basislack ein wasserverdünnbarer Basislack aufgebracht wird, der Wasser, gegebenenfalls organische Lösemittel, ein wasserverdünnbares Bindemittel, Pigmentteilchen und ein Polyamid als Rheologiehilfsmittel enthält, (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird, (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein geeigneter transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit der Decklackschicht eingebrannt wird. Als Decklacke können konventionelle lösemittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke eingesetzt werden.

DE-A-42 16 613 umfaßt ein Verfahren zur Herstellung einer
zweischichtigen Lackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem (1) ein
pigmentierter wäßriger Basislack, der ein wasserverdünnbares
(Meth)acrylat-Emulsionspolymerisat, das in Gegenwart spezifischer
Emulgatoren hergestellt wird, als Bindemittel enthält, auf die
Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1)

aufgebrachten Basislack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf der so erhaltenen Schicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend Basislackschicht und Decklackschicht gemeinsam eingebrannt werden. Als Decklacke können wiederum konventionelle lösemittelhaltige Klarlacke, wäßrige Klarlacke oder Pulverklarlacke eingesetzt werden.

Bei der Verwendung wäßriger Basislacke, beispielsweise gemäß DE-A-40 28 386 oder DE-A-42 16 613, und gleichzeitiger Verwendung wäßriger Decklacke im "Basecoat/Clearcoat"-Verfahren ("naß-in-naß"-Verfahren) kommt es, insbesondere beim Einsatz von wäßrigen 10 Pulverklarlackslurries als Decklack, zu großen Problemen, indem die nur kurz vorgetrockneten Wasserbasislackfilme bei der Beschichtung mit dem wäßrigen Decklack diesem Wasser entziehen und selbst wieder angelöst werden. Infolge der Anlösung des Wasserbasislackfilms und der damit verbundenen Erweichung des Films, sowie infolge des Entzugs von 15 Wasser aus dem trocknenden wäßrigen Decklack kommt es beim Vortrocknen und Einbrennen des Aufbaus aus Basis- und Decklack zu Rissen über die gesamte Fläche - eine Erscheinung, die auch unter dem Begriff "mud-cracking" bekannt ist. Weiterhin hochproblematisch ist die Neigung von wäßrigen Basislacken zu Kochern beim Einbrennen. 20

DE-A-42 22 194 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
Zweischichtlackierungen auf einer Substratoberfläche, bei dem (1) ein
pigmentierter Basislack auf Lösemittel- oder Wasserbasis auf die
Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) aus dem in Stufe (1)
aufgebrachten Lack ein Polymerfilm gebildet wird, (3) auf die so erhaltene
Basislackschicht als Decklack ein Pulverklarlack aufgebracht wird, der ein
epoxidgruppenhaltiges Polyacrylatharz als Bindemittel enthält und

anschließend (4) die Basislackschicht zusammen mit der Pulverklarlackschicht eingebrannt wird.

Grundsätzlich problematisch bei DE-A-42 22 194 ist die Notwendigkeit unterschiedlicher Applikationsverfahren für den Basislack, der im allgemeinen durch Spritzen oder Tauchen appliziert wird, und für den Pulverklarlack, der im allgemeinen mittels elektrostatischer Techniken appliziert wird. Weiterhin sind in DE-A-42 22 194 lösemittelhaltige Basislacke zugelassen, was wiederum aus ökologischer Sicht bedenklich ist.

25

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, geeignete Basisbeschichtungsmittel aufzufinden, mit welchen Verfahren zur Mehrschichtlackierung nach dem sogenannten "Basecoat/Clearcoat"-5 Verfahren mittels "naß-in-naß"-Technik, bei dem sowohl Basis- als auch Decklack wäßrige Systeme sind und die mit demselben Applikationsverfahren auf das Substrat aufgebracht werden können, solchermaßen durchgeführt werden können, daß die Anlösung des Wasserbasislackfilms und die damit verbundene Erweichung des Films 10 durch den wäßrigen Decklack eine untergeordnete Rolle spielen und daß keine Risse im Aufbau aus Basis- und Decklack ("mud-cracking") beim Vortrocknen und/oder beim Einbrennen auftreten, sowie daß insbesondere die Neigung zu Kochern in der Basislackschicht beim Einbrennschritt reduziert wird. 15

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzugs auf einer Substratoberfläche gelöst, welches folgende Schritte umfaßt:

(1): Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A, enthaltend ein hydrophobiertes Aminoplastharz als Vernetzer, wobei das Aminoplastharz stabil in der wäßrigen Phase mittels eines hydroxylgruppenhaltigen Emulgators emulgiert ist, und enthaltend mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel, das in wäßriger Lösung oder in wäßriger Emulsion vorliegt, auf die Substratoberfläche,

25

- (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A,
- (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf der so erhaltenen Basislackschicht und abschließend
 - (4): Gemeinsames Einbrennen der Basislack- und Decklackschicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der
hydroxylgruppenhaltige Emulgator für das hydrophobe Aminoplastharz,
welches vorzugsweise ein Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt
ist, das mit C3- bis C12-Alkoholen verethert ist, ein oligomeres und/oder
polymeres Di- und/oder Polyol mit emulgierender Wirkung, besonders
bevorzugt ein Di- und/oder Polyol aus der Gruppe der Polyacrylatdiund/oder -polyole, der Polyesterdi- und/oder -polyole und der Polyetherdiund/oder -polyole, sowie ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe der
Polyurethandi- und/oder -polyole und Polycarbonatdi- und/oder -polole.

Vorzugsweise ist das hydroxylgruppenhaltige Bindemittel im Basislack A

ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyurethane, Polyester,
Polyether, Alkydharze und/oder Cellulosederivate.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der wäßrige Decklack B ein wäßriger Einkomponenten- und/oder Zweikomponenten-Klarlack oder besonders bevorzugt ein Pulverslurry-Klarlack.

Durchführung der Erfindung

Der Basislack A

- Erfindungsgemäß enthält der Basislack A als Vernetzungsmittel hydrophobierte Aminoplastharze, die mittels hydroxylgruppenhaltiger Emulgatoren stabil in der wäßrigen Phase emulgiert sind.
 Bei den an sich bekannten hydrophoben Aminoplastharzen handelt es sich bevorzugt um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere
 Formaldehyd, und beispielsweise Harnstoff, Guanamin, Benzoguanamin, sowie vorzugsweise Melamin.
 Die hydrophoben Aminoplastharze enthalten Alkoholgruppen, vorzugsweise Methylolgruppen, welche bevorzugt mit C3- bis C12-Alkoholen, wie beispielweise Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-
- Butanol, Amylalkohol, 1-Hexanol, 1-Octanol, 2-Ethylhexanol, 1-Decanol, Isodecanol, 1-Dodecanol oder Isododecanol, verethert sind.

 Als hydrophobe Aminoplastharze werden insbesondere mit Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt.
- Als hydroxylgruppenhaltige Emulgatoren für die hydrophoben
 Aminoplastharze werden vorzugsweise Di- und /oder Polyole mit
 emulgierenden Eigenschaften eingesetzt, besonders bevorzugt Diund/oder Polyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 50.000
 Dalton, ganz besonders bevorzugt mit einem Molekulargewicht zwischen
 500 und 5000 Dalton.
 - Vorzugsweise werden die emulgierenden Di- und/oder Polyole aus der Gruppe der Polyacrylatdi- und/oder Polyole, Polyesterdi- und/oder polyole und Polyetherdi- und/oder -polyole, sowie ganz besonders

bevorzugt aus der Gruppe der Polyurethandi- und/oder -polyole und der Polycarbonatdi- und/oder -polyole ausgewählt.

Das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Anteilen in den Diund/oder Polyolen wird vorzugsweise entweder über das

- Molekulargewicht der Di- und/oder Polyole und den Anteil schon vorhandener hydrophiler Gruppen im Di- und/oder Polyol oder durch die Einführung zusätzlicher hydrophiler Gruppen, wie beispielsweise Säuregruppen oder deren Salze, z.B. Carboxyl- oder Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- oder Sulfonatgruppen sowie Phosphonsäure- oder
- 10 Phosphonatgruppen, eingestellt.

Als weitere Vernetzungsmittel können im Basislack A alle für die Vernetzung von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln geeigneten Vernetzungsmittel enthalten sein.

- 15 Bevorzugt als weitere Vernetzungsmittel sind blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, deren Isocyanatgruppen vorzugsweise an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind.

 Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat,
- Dicyclohexylmethandiisocyanat, 1,3-Bis-(2-Isocyanatopropyl-2-)benzol, sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie beispielsweise Trimethylolpropan, sowie von diesen Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppen- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als zwei
- 25 Isocyanatgruppen im Molekül enthalten.
 Zur Blockierung der Polyisocyanate können an sich alle dem Fachmann bekannten Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen
 Deblockierungstemperatur eingesetzt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Bindemittel werden in den Basislacken A vorzugsweise wäßrige Dispersionen bevorzugt hydroxylgruppenhaltiger Polyacrylate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Alkydharze und/oder Cellulosederivate eingesetzt.

- Geeignete wäßrige Bindemittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten sind beispielsweise in der DE-A-38 32 826 beschrieben, die ein zweistufiges Herstellverfahren für wasserverdünnbare Polyacrylate, die für den Einsatz in Basislacken geeignet sind, offenbart.
- Hydroxylgruppenhaltige Polyurethane für wäßrige Basislacke A werden beispielsweise in DE-A-38 25 278 offenbart, wobei die Polyurethane aus einer Mischung aus Polyether- und Polyesterdiolen, Diisocyanaten und Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mit einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe zu einem Zwischenprodukt umgesetzt werden, das anschließend mit mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyolen umgesetzt wird.
- Als Bindemittel für wäßrige Basislacke A geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester und/oder Polyether, wie sie auch als Präpolymere bei der Synthese der hydroxylgruppenhaltigen Polyurethane eingesetzt werden können, sind ebenfalls im Stand der Technik beschrieben.
 - Die Verwendung von Alkydharzen und Cellulosederivaten als Bindemittelbestandteile in wäßrigen Basislacken ist beispielsweise in DE-A-39 22 363 offenbart.
- Als Bindemittel bevorzugt sind acrylierte Polyurethanharze, die beispielsweise gemäß DE-A-43 39 870 erhältlich sind, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch ethylenisch ungesättigter Monomeren radikalisch polymerisiert werden, wobei das

Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1:10 und 10:1 liegt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke A können neben den oben beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln in Anteilen von bis zu 75 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, weitere Bindemittelbestandteile mit geringen Hydroxylgruppengehalten oder frei von Hydroxylgruppen enthalten, wie beispielsweise wasserverdünnbare Polyesterharze, wasserverdünnbare Alkydharze, wasserverdünnbare Alkydharze.

wasserverdünnbare Polyurethanharze, wasserverdünnbare Alkydharze, wasserverdünnbare Cellulosederivate sowie wasserverdünnbare Polyetherharze.

Gegebenenfalls enthalten die Basislacke A als Pigmente in Anteilen von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt des Basislacks, alle für wäßrige Lacke geeigneten anorganischen oder organischen Pigmente oder Mischungen aus solchen Pigmenten. Als Beispiele für einsetzbare Pigmente seien Titandioxid, Eisenoxid, Ruß, Metallpigmente, insbesondere Aluminiumpigmente, und

Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente genannt.

Bevorzugt enthalten die Basislacke A Metallpigmente, insbesondere Aluminiumpigmente, allein oder in Kombination mit nichtmetallischen Pigmenten.

Ferner können Korrosionsschutzpigmente, wie beispielsweise Zinkphosphat, enthalten sein.

Zusätzlich kann der Basislack A auch an sich bekannte und für Lacke übliche Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Kieselsäure, Magnesiumsilikat, Titandioxid und Bariumsulfat.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Basislacke A vernetzte polymere Mikroteilchen (vergleiche beispielsweise EP-A-0 038 127) und/oder übliche rheologiesteuernde anorganische oder organische Additive enthalten. Als Verdicker wirken beispielsweise Schichtsilikate oder wasserlösliche Celluloseether sowie synthetische Polymere mit ionischen oder assoziativ wirken Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Polyamide, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.

10

15

20

25

5

Weiterhin können die Basislacke A organische Lösemittel in Mengen von bis zu 15 Gew.-% enthalten. Als organische Lösemittel sind beispielsweise Naphthaline, Benzine oder Alkohole, vorzugsweise niedermolekulare Diole, wie z.B. Alkylenglykole oder Dimethylolcyclohexan, geeignet.

Als weitere Komponente können die Basislacke A Filmbildehilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Dicarbonsäuredialkylester oder hochsiedende Benzine oder Naphthaline, die einen Siedepunkt von über 100 Grad C, vorzugsweise über 140 Grad C, aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke A enthalten gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Additive, wie beispielweise Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, die sich von den oben genannten Emulgatoren unterscheiden, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufshilfsmittel und/oder Biozide.

Der Decklack B und das erfindungsgemäße Verfahren

- Als Decklacke B können alle für die Herstellung von Zweischichtlackierungen geeigneten wäßrigen Decklacke eingesetzt werden.
- Bevorzugt sind die Decklacke B wäßrige Klarlacke oder wäßrige Lacke, die transparente Pigmente enthalten. Die wäßrigen Klarlacke B können Einkomponenten- oder Zweikomponenten-Klarlacke sein, wobei Pulverslurry-Klarlacke besonders bevorzugt sind.

 Beispielhaft für geeignete Decklacke B seien wäßrige Decklacke gemäß
- DE-A-38 32 826 mit hydroxylgruppenhaltigen wasserverdünnbaren Polyacrylatharzen als Bindemittel und konventionellen Aminoplastharzen als Vernetzungsmittel (Zweikomponenten-Klarlack) genannt.

 Die als Decklacke B besonders bevorzugten Pulverslurry-Klarlacke bestehen vorzugsweise aus einer pulverförmigen Komponente,
- enthaltend mindestens ein Bindemittel, vorzugsweise ein
 Vernetzungsmittel und gegebenenfalls Katalysatoren für die
 Vernetzungsreaktion sowie pulverlacktypische Hilfsstoffe und Additive,
 wie beispielsweise Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber,
 Radikalfänger oder Antioxidantien, und aus einer wäßrigen Dispersion als
- Mischkomponente, enthaltend ein Verdickungsmittel und gegebenenfalls Dispergiermittel, geringe Mengen an Lösemittel, Biozide und weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Netzmittel, Entschäumungsmittel, sowie zusätzliche Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger oder Antioxiantien.
- Solche Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise in US-PS 4,268,542 beschrieben.

20

Das Verfahren zum Aufbringen mehrschichtiger Überzüge unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basislacke gliedert sich in folgende Stufen:

- 5 1): Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A auf die Substratoberfläche,
 - (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A,
 - (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht und abschließend
- (4): Gemeinsames Einbrennen der Basislackschicht und derDecklackschicht.

Die in Stufe (1) aufgebrachte Basislackschicht wird zur Ausbildung des Polymerfilms gemäß Stufe (2) vor dem Auftrag des transparenten Decklacks B in Stufe (3) vorzugsweise bei erhöhter Temperatur abdunsten lassen, wobei der Zeitraum des Abdunstens von der Temperatur abhängt und über weite Bereiche einstellbar ist. So werden beispielsweise bei Temperaturen von 60 bis 100 Grad C, vorzugsweise 70 bis 85 Grad C, Abdunstzeiten zwischen 1 bis 15 Minuten, vorzugsweise 4 bis 10 Minuten, gewählt.

Der Basislack A und der Decklack B werden nach üblichen im Stand der Technik bekannten Verfahren aufgetragen. Die Trockenfilmdicke der Basislackschicht liegt zwischen 10 und 40 μm, vorzugsweise zwischen 12 und 25μm, die Trockenfilmdicke der Decklackschicht zwischen 20 und 60 μm, vorzugsweise zwischen 35 und 45μm. Nach Aufbringen des

Decklacks B in Stufe (3) und vor dem Einbrennschritt in Stufe (4) werden die Basislackschicht und die Decklackschicht vorzugsweise bei Raumtemperatur während eines Zeitraums von 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise von 4 bis 6 Minuten, getrocknet.

Das Einbrennen der Basislack- und der Decklackschicht in Stufe erfolgt in geeigneten und aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 120 und 160 Grad C, besonders bevorzugt zwischen 130 und 150 Grad C, während eines Zeitraums von bevorzugt 10 bis 40 Minuten, besonders bevorzugt von 15 bis 30 Minuten.

10

WO 99/03595

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrschichtig beschichtetes Substrat, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem

- 15 (1): ein wäßriger Basislacks A auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
 - (2): zur Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack A dieser abdunsten lassen wird,

20

- (3): hiernach ein wäßriger transparenter Decklack B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht aufgebracht wird und abschließend
- 25 (4): die Basislackschicht und die Decklackschicht gemeinsam eingebrannt werden,

dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack A mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel in wäßriger Lösung oder Dispersion

und eine mit einem hydroxylgruppenhaltigen Emulgator hergestellte stabile wäßrige Dispersion eines hydrophobierten Aminoplastharzes enthält.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage; es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle oder beliebige andere Substrate, wie beispielsweise Holz oder Kunststoffe, unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basislacke mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich anders bezeichnet. Beispiele:

Beispiel 1:

Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen

Basislacks A1

5

10

15

25

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung werden 237,4g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus dimerisierter Fettsäure (Pripol® 1013), Isophthalsäure und Hexandiol-1,69 mit einer Hydroxylzahl von 80 mg KOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1400 nach Zusatz von 20,2g Dimethylolpropionsäure und 7,2g Trimethylolpropanmonoallylether in 43,3g N-Methylpyrrolidon und 144,4g Methylethylkeon gelöst. danach werden bei 45 Grad C 88,1g Isophorondiisocyanat zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird langsam auf 80 Grad C erwärmt. es wird bei dieser temperatur gehalten bis der NCO-Gehalt 1,8% beträgt. Dann werden nach Abkühlen auf 50 Grad C schnell hintereinander 14,4g Triethylamin und 538,5g deionisiertes Wasser zugegeben. Nach 15 Minuten wird dem gut dispergierten Harz ein Gemisch aus 7,3g Aminoethylethanolamin und 29,1g deionisiertem Wasser zugesetzt.

Anschließend wird die Temperatur auf 60 Grad C erhöht und das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert.

Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von ca. 35% und einen pH-Wert von ca. 8,0 auf.

463,2g der oben hergestellten Polyurethanharzdispersion werden mit 263,7g deionisiertem Wasser verdünnt. Nach Erwärmen auf 85 Grad C wird ein Gemisch aus 50,1g Styrol, 50,1g Methylmethacrylat, 37,5g n-Butylacrylat und 37,5g Hydroxylethylmethacrylat innerhalb von 3,5 Stunden langsam zugegeben. Mit Beginn der Zugabe dieser Mischung wird eine Lösung von 2,6g t-Butylperethylhexanoat in 35g Methoxypro-

panol innerhalb von 4 stunden zugegeben. Anschließend wird so lange bei 85 Grad C gehalten bis die Monomeren vollständig abreagiert sind. Gegebenenfalls wird Initiator nachgegeben. Schließlich wird gegebenenfalls angefallenes Koagulat abfiltriert.

5

220g der solchenmaßen hergestellten Dispersion des acrylierten Polyurethanharzes werden unter Rühren mit den folgenden weiteren Lackkomponenten gemischt:

10	94,1g	deionisiertes Wasser
	160,0g	Polyacrylat-Dispersion Acronal® 290 der Fa. BASF AG als
		weiteres Bindemittel
	1,0g	Ammoniak
	220,0g	Laponite® als Verdickungsmittel
15	115,0g	Aerosilpaste® 805
	40,0g	Aerosilpaste® 972
	26,0g	Lösung eines handelsüblichen Netzmittels
	90,0g	einer 3%igen Lösung von Viscalex® HV30 in Wasser als
		Verdicker
20	84,5g	Irgazin®-Rot DPP BO (Pigment)
	26,5g	Hostaperm®-Rosa E (Pigment)
	4,3g	Bayferrox® 130 BM (Pigment)
	37,0g	Novoperm®-Orange (Pigment)
	6,2g	Titan Rutil (Pigment)
25		

sowie

55,4g einer wäßrigen Dispersion, die gebildet wird durch Mischen von:

361,5g Melaminharz Cymel® 1133
10,2g Polyol-Emulgator Pluronic® PE 9400 und
128,3g einer Pufferlösung, hergestellt durch Mischen von 1,47g
Triethanolamin, 0,45g Ameisensäure und 126,4g deionisiertes
Wasser.

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen
Basislacks A2

Der Basislack A2 wird analog Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, daß Melaminharz-Komponente Resimene® X755 eingesetzt wird.

Beispiel 3: Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen Basislacks A3

Der Basislack A3 wird analog Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, daß Melaminharz-Komponente Luwipal® 8792 eingesetzt wird.

Beispiel4: Herstellung eines wäßrigen Basislacks AV1

Der Basislack AV1 gemäß Vergleichsbeispiel wird analog Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, daß als Melaminharz-Komponente 40,0g Cymel® 1133 ohne Emulgator gemeinsam mit zusätzlich 19,5g deionisiertem Wasser eingesetzt werden.

20 Beispiel 5: Herstellung einer Zweischichtlackierung unter
Verwendung der erfindungsgemäßen Basislacke
A1 bis A3 bzw. des Vergleichsbeispiels AV1

Die gemäß den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Basislacke werden mit
einer Fließbecherpistole auf ein mit einem handelsüblichen
Elektrotauchlack und mit einem handelsüblichen Füller lackiertes
Karosserieblech so aufgebracht, daß der 5 Minuten bei 20 Grad C und 10
Miuten bei 80 Grad C getrocknete Basislackfilm eine Trockenfilmdicke
von etwa 15um aufweist. Auf den solchermaßen getrockneten

Basislackfilm wird ein wäßriger Pulverslurry-Klarlack überlackiert und 30 Minuten bei 130 Grad C eingebrannt. Die Kochergrenzen, Mud-Cracking-Grenzen und Appearance-Messungen sind in der folgenden Tabelle angeführt:

5

Test/Basislacke	A1	A2	A3	AV1	
Kochergrenze μm	47	48	50	35	
Mud-Cracking-Grenze μ	48	49	50	48	
m					
Appearance					
Longwave	12	10	10	11	
Shortwave	23	22	23	22	
*					

Patentansprüche:

 Verfahren zum Aufbringen eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, umfassend folgende Schritte:

5

20

- Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A auf die Substratoberfläche,
- (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A,
 - (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht und abschließend
- (4): Gemeinsames Einbrennen der Basislackschicht und der Decklackschicht,

dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Basislack A mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel in wäßriger Lösung oder Dispersion und eine mit einem hydroxylgruppenhaltigen Emulgator hergestellte stabile wäßrige Dispersion eines hydrophobierten Aminoplastharzes enthält.

Verfahren nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß der hydroxylgruppenhaltige Emulgator
 ein Di- und/oder Polyol ist.

 Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der hydroxylgruppenhaltige Emulgator ein Di- und/oder Polyol mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 Dalton ist.

5

- Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,
 dadurch gekennzeichnet daß das Di- und/oder Polyol ausgewählt ist
 aus der Gruppe der Polyurethandi- und/oder -polyole,
 Polycarbonatdi- und/oder -polyole, Polyacrylatdi- und/oder -polyole,
- Polycarbonatdi- und/oder -polyole, Polyacrylatdi- und/oder -polyole,
 Polyesterdi- und/oder -polyole, sowie Polyetherdi- und/oder -polyole.
- Verfahren nach Anspruch 4,
 dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Di- und/oder Polyol ein Polyurethandi- und/oder -polyol und/oder ein Polycarbonatdi- und/oder -polyol ist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Aminoplastharz ein hydrophobes Melaminharz ist.
- Verfahren nach Anspruch 6
 dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Melaminharz, durch
 Veretherung eines Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukts
 mit C3- bis C12-Alkoholen hergestellt ist.

- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige
 Bindemittel im Basislack A eine wäßrige Dispersion eines
 Polymerisats ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe der
 Polyacrylate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Alkydharze
 und/oder Cellulosederivate.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige Bindemittel im Basislack A eines wäßrige Dispersion eines acrylierten Polyurethanharzes ist.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige transparente Decklack B ausgewählt ist aus der Gruppe der wäßrigen Einkomponentenund/oder Zweikomponenten-Klarlacke.

20

 Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige transparente Decklack B ein Pulverslurry-Klarlack ist.

25

 Substrat, beschichtet mit einem mehrschichtigen Überzug, wobei der Überzug auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, indem

10

- (1): ein wäßrigen Basislacks A gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2): zur Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten Basislack A kurz abdunsten lassen wird,
 - (3): hiernach ein wäßriger transparenter Decklack B, gegebenenfalls nach den Ansprüchen 10 und 11 auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht aufgebracht wird und abschließend
 - (4): die Basislackschicht und die Decklackschicht gemeinsam eingebrannt werden.

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03595 **A3** B05D 1/36, 3/16 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Januar 1999 (28.01.99) (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04439 (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juli 1998 (16.07.98) IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (30) Prioritätsdaten: Veröffentlicht 18. Juli 1997 (18.07.97) DE Mit internationalem Recherchenbericht. 197 30 890.2 (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF 22. April 1999 (22.04.99) berichts: COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und SAPPER, Ekkehard (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): [DE/DE]; Austrasse 55, D-97222 Rimpar (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Fitzner, Münch & Jungblut, Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER COATINGS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE

(57) Abstract

The invention relates to a method for applying a multilayer coating to a substrate surface, comprising the following steps: (1) application of an aqueous base lacquer (A) to the substrate surface; (2) formation of a polymer film from the aqueous base lacquer (A) applied in step (1); (3) application of an aqueous transparent covering lacquer (B) to the base lacquer coat obtained in accordance with step (2); and, lastly (4) baking of both the base lacquer coat and the covering lacquer coat. The base lacquer (A) contains at least one binder, containing a hydroxyl group, in an aqueous solution or dispersion, as well as a stable aqueous dispersion of a hydrophobic aminoplast resin, produced with an emulsifier containing a hydroxyl group. The invention also relates to substrates coated in accordance with the inventive procedure.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, umfassend folgende Schritte: (1): Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A auf die Substratoberfläche, (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A, (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht und abschließend (4): gemeinsames Einbrennen der Basislackschicht und der Decklackschicht, wobei der Basislack A mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel in wäßriger Lösung oder Dispersion und eine mit einem hydroxylgruppenhaltigen Emulgator hergestellte stabile wässrige Dispersion eines hydrophobierten Aminoplastharzes enthält, sowie gemäß erfindungsgemäßem Verfahren beschichtete Substrate.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ı								
١	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
ı	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
Ì	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ı	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ţ	ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
I	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ŧ	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
1	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
I	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
ı	BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
ı	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
ı	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
ı	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
ı	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
ı	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
ľ	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
ı	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
l	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
ı	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
ı	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
ı	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
l	DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
۱	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

International application No.

PCT/EP 98/04439

A. CLAS	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
F	3 05 D 1/36, B 05 D 3/16				
According to	International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC			
	DS SEARCHED	**************************************			
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by	y classification symbols)			
{	3 05 D, C 09 D				
Documentati	on searched other than minimum documentation to the e	extent that such documents are included in the	e fields searched		
Electronic da	ta base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search to	erms used)		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	Patent Abstracts of Japan, vol. 1997 (28.02.1997); & JP, A, 08 15 October 1996 (15.10.1996).		1,12		
A	DE 4028386 A1 (BASF LACKE + FAR (12.03.1992), (into the descrip		1,12		
Α	DE 4216613 A1 (BASF LACKE + FAR (25.11.1993), (into the descrip		1.12		
A	DE 4222194 A1 (BASF LACKE + FAR (13.01.1994), (into the descrip		1,12		
A	DE 3832826 A1 (BASF LACKE + FAR (05.04.1990), (into the descrip				
A	DE 3825278 (BASF LACKE + FARBEN (01.02.1990), (into the descrip				
X Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
"A" documer	categories of cited documents: at defining the general state of the art which is not considered particular relevance	"T" later document published after the inter date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the	ation but cited to understand		
"E" earlier d	to be of particular relevance artier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is acted to establish the publication date of another citation or other				
special r	special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination				
	P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family				
Date of the	ate of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report				
17 Nove	ember 1998 (17.11.1998)	25 January 1999 (25.0°	1.1999)		
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer			
	European Patent Office	5. B. Os.			
T		Talanhana Ma)		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

International application No.
PCT/EP 98/04439

		(01/LF	98/04439
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No
· A	DE 3922363 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 17 January (17.01.1991), (into the description)	uary 1991	
A	DE 4339870 A1 (BASF LACKE +FARBEN AG) 24 May 1 (24.05.1995), (into the description)	1995	
A	EP 0038127 A1 (IMPERIAL CHEMICAL IND. LTD.) 21 1981 (21.10.1981), (into the description)	l October	
A	US 4268542 A (SAKAKIBARA et al.) 19 May 1981 (into the description)	(19.05.1981)	
-		·	
		*	
Ì			
	·		
		*	

Intern nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04439

	of D 1/36, B 05 D 3/16		
Nach der Ir	aternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen i	Klassifikation und der IPK6	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	bole)	
В	05 D,C 09 D	- 190a 277	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete	Suchbegriffe)
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	he der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Patent Abstracts of Japan Band 97, Nr. 2, 28. 1 1997; & JP,A,08-266995 (MA CORP), 15. Oktober 1	Februar ZDA MOTOR	1,12
A	DE 4028386 A1 (BASF LACKE + FARBEN 12. März 1992 (12.03 (in der Beschreibung nannt).	AG) .92),	1,12
A	DE 4216613 A1 (BASF LACKE + FARBEN 25. November 1993 (29) (in der Beschreibung nannt).	5.11.93),	1,12
A	DE 4222194 A1		1,12
	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	Siehe Anhang Patentfamilie	-
* Besondere *A* Veröffe aber ni *E* älteres I Anmele *L* Veröffe scheine anderes soll ode ausgefü *O* Veröffe eine Be	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ihrt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern ni Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigiwerden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	it worden ist und mit der ir zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden itung, die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf chtet werden itung, die beanspruchte Erfindung teit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 17 November 1998	Absendedatum des internationalen Rec	therchenberichts
Name und P	ostanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	GÖRTLER e.h.	

III. EINSC	-2- P CHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)	CT/EP 98/0443
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	· ·	
-	(BASF LACKE + FARBEN AG) 13. Januar 1994 (13.01.94), (in der Beschreibung ge- nannt).	
A	DE 3832826 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 05. April 1990 (05.04.90), (in der Beschreibung ge- nannt).	
A	DE 3825278 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 01. Februar 1990 (01.02.90), (in der Beschreibung ge- nannt).	
A	DE 3922363 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 17. Januar 1991 (17.01.91), (in der Beschreibung genannt).	
A	DE 4339870 A1 (BASF LACKE + FARBEN AG) 24. Mai 1995 (24.05.95), (in der Beschreibung genannt).	
A	EP 0038127 A1 (IMPÉRIAL CHEMICAL IND. LTD.) 21. Oktober 1981 (21.10.81), (in der Beschreibung ge- nannt).	·
A	US 4268542 A (SAKAKIBARA et al.) 19. Mai 1981 (19.05.81), (in der Beschreibung ge- nannt).	





WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B05D 1/36, 3/02

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/03595

IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

28. Januar 1999 (28.01.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04439

A3

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juli 1998 (16.07.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 30 890.2

18. Juli 1997 (18.07.97)

DE V

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER, Ekkehard [DE/DE]; Austrasse 55, D-97222 Rimpar (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Fitzner, Münch & Jungblut, Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE). Veröffentlicht

Mit revidiertem internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 22. April 1999 (22.04.99)

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, US, europäisches

(88) Veröffentlichungsdatum des revidierten Recherchenberichts: 17. Juni 1999 (17.06.99)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTILAYER COATINGS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCHICHTIGER ÜBERZÜGE

(57) Abstract

The invention relates to a method for applying a multilayer coating to a substrate surface, comprising the following steps: (1) application of an aqueous base lacquer (A) to the substrate surface; (2) formation of a polymer film from the aqueous base lacquer (A) applied in step (1); (3) application of an aqueous transparent covering lacquer (B) to the base lacquer coat obtained in accordance with step (2); and, lastly (4) baking of both the base lacquer coat and the covering lacquer coat. The base lacquer (A) contains at least one binder, containing a hydroxyl group, in an aqueous solution or dispersion, as well as a stable aqueous dispersion of a hydrophobic aminoplast resin, produced with an emulsifier containing a hydroxyl group. The invention also relates to substrates coated in accordance with the inventive procedure.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines mehrschichtigen Überzugs auf einer Substratoberfläche, umfassend folgende Schritte: (1): Aufbringen eines wäßrigen Basislacks A auf die Substratoberfläche, (2): Ausbildung eines Polymerfilms aus dem in Stufe (1) aufgebrachten wäßrigen Basislack A, (3): Aufbringen eines wäßrigen transparenten Decklacks B auf die gemäß Stufe (2) erhaltene Basislackschicht und abschließend (4): gemeinsames Einbrennen der Basislackschicht und der Decklackschicht, wobei der Basislack A mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Bindemittel in wäßriger Lösung oder Dispersion und eine mit einem hydroxylgruppenhaltigen Emulgator hergestellte stabile wässrige Dispersion eines hydrophobierten Aminoplastharzes enthält, sowie gemäß erfindungsgemäßem Verfahren beschichtete Substrate.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzego ina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan .	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Категия		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
1							

REVISED VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/04439

A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER		
	5D 1/36, B05D 3/02		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both n	ational classification and IPO	
	OS SEARCHED		
Minimum do	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)	
	3 05 D, C 09 D		
Documentation	on searched other than minimum documentation to the ext	ent that such documents are included in the	e fields searched
			* .
Electronic da	ta base consulted during the international search (name of	data base and, where practicable, search te	rms used)
	•		
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Α	Patent Abstracts of Japan, vol. (1997 (28.02.1997); & JP 08 266 15 October 1996 (15.10.1996) see	995 A (MAZDA MOTOR CORP)	1,12
A	DE 4028386 A (BASF LACKE & FARB (12.03.1992), (into the descript	EN AG) 12 March 1992 ion).	1,12
A	DE 4216613 A (BASF LACKE & FARB (25.11.1993), (into the descript	EN AG) 25 November 1993 ion)	1.12
A	DE 4222194 A (BASF LACKE & FARE (13.01.1994), (into the descript	SEN AG) 13 January 1994 Sion).	1,12
A	DE 3832826 A (BASF LACKE & FARE (05.04.1990), (into the descript	BEN AG) 05 April 1990. cion)	
Α	DE 3825278 A (BASF LACKE & FARB (01.02.1990), (into the descript	EN AG.) 1 February 1990 cion)	
X Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" docum	categories of cited documents: and defining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the interdate and not in conflict with the appli the principle or theory underlying the	cation but cited to understand
"E" carlier	f particular relevance document but published on or after the international filing date ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered step when the document is taken alon	lered to involve an inventive
special	o establish the publication date of another citation or other reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance, un	step when the document is documents, such combination
"P" docum	ent published prior to the international filing date but later than ority date claimed	"&" document member of the same patent	t family
	actual completion of the international search /ember 1998 (17.11.1998)	Date of mailing of the international sea 4 May 1999 (04.05.99)	
	mailing address of the ISA/	Authorized officer	
Lastric and	European Patent Office		
Foreimile 1		Telephone No.	

International application No.
PCT/EP 98/04439

		101,21	30/04433
C (Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		•
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No
Α	DE 3922363 A (BASF LACKE & FARBEN AG) 17 Janu (17.01.1991), (into the description)	uary 1991	
A	DE 4339870 A (BASF LACKE & FARBEN AG) 24 May (24.05.1995), (into the description)	1995	
A	EP 0038127 A (IMPERIAL CHEMICAL IND. LTD.) 211981 (21.10.1981), (into the description)	1 October	
A	US 4268542 A (SAKAKIBARA et al.) 19 May 1981 (into the description)	(19.05.1981)	
	# ·		
,			
	•		
	*		
:			
			·
		•	
		*	
			·
		,	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04439

Patent document ited in search report	rt	Publication date		Patent familiy member(s)	y 	Publication date
DE 4028386	A	12-03-1992				
DE 4216613	A	25-11-1993	AT BR DE DK WO EP ES JP US	147290 9306380 59305083 641261 9323177 0641261 2098741 8500372 5503939	A T A A T	15-01-1997 15-09-1998 20-02-1997 14-04-1997 25-11-1993 08-03-1995 01-05-1997 16-01-1996 02-04-1996
DE 4222194	A	13-01-1994	AT AU AU BR CA DE WO EP ES JP US ZA	157378 668578 4500193 9306705 2138041 59307219 9401504 0649451 2111905 8502686 5601878 9314692	B A A D A A T T A	15-09-1997 09-05-1996 31-01-1994 08-12-1998 20-01-1994 02-10-1997 20-01-1994 26-04-1995 16-03-1998 26-03-1996 11-02-1997 25-01-1994
DE 3832826	A	05-04-1990	AU AU CA WO EP ES JP JP JP JP	616059 4315289 1329303 9003229 0365775 0437453 2052842 2680294 8318219 6088014 3503740 5275847	A A A A T B A B T	17-10-1991 18-04-1990 03-05-1994 05-04-1990 02-05-1990 24-07-1991 16-07-1994 19-11-1997 03-12-1996 09-11-1994 22-08-1991 04-01-1994
DE 3825278	A	01-02-1990	AT AU CA DE WO EP ES KR US	111925 626156 4041989 1339966 58908414 9001041 0355433 0397806 2064489 9400960 5512322 5370910	B A A D A A A T B B	15-10-1994 23-07-1992 19-02-1990 21-07-1998 27-10-1994 08-02-1990 28-02-1990 22-11-1990 01-02-1995 07-02-1994 30-04-1996
DE 3922363	Α	17-01-1991	AT CA DE DK WO EP ES	111941 2057043 59007283 480959 9100895 0480959 2064739	A,C D T i A	15-10-1994 08-01-1991 27-10-1994 06-02-1995 24-01-1991 22-04-1992 01-02-1995

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 98/04439

Patent document cited in search report		Publication date	Patent familiy member(s)		Publication date
DE 3922363	Α		US	5256453 A	26-10-1993
DE 4339870	A	24-05-1995	AT	176250 T	15-02-1999
DC (0000)			BR	9408129 A	05-08-1997
			WO	9514721 A	01-06-1995
			ΕP	0730613 A	11-09-1996
			JP	2854140 B	03-02-1999
			JP	9500416 T	14-01-1997
EP 38127		21-10-1981	AR	226888 A	31-08-1982
FL 20151	Υ.	21 10 1301	AT	9877 T	15-11-1984
			AU	536340 B	03-05-1984
			AU	6908581 A	22-10-1981
			BR	8102215 A	24-11-1981
			CA	1187235 A	14-05-1985
			CS	248039 B	15-01-1987
			CS	226427 B	19-03-1984
			DK	169681 A	15-10-1981
			EG	15278 A 811140 A,B,	30-06-1986 15-10-1981
			FI GB	2073609 A,B	21-10-1981
			GR	74115 A	06-06-1984
			IE	51131 B	15-10-1986
		•	ĪÑ	156152 A	01-06-1985
			IN	160577 A	18-07-1987
			JP	1779481 C	13-08-1993
			JP	2032947 B	24-07-1990
			JP	56157358 A	04-12-1981
			JP	1655775 C	13-04-1992
			JP	2097564 A	10-04-1990 27-02-1991
			JP	3014869 B	30-05-1986
			KE	3637 A 72831 B	30-03-1982
	,		PT US	4403003 A	06-09-1983
			US	4539363 A	03-09-1985
			ZA	8102240 A	28-04-1982
		10 05 1001			14-01-1978
US 4268542	Α	19-05-1981	JP DE	53004048 A 2658839 A	14-01-1978
			FR	2336188 A	22-07-1977
			GB	1535448 A	13-12-1978
			US	4137349 A	30-01-1979

Internationales Aktenzeichen

Pc./EP 98/04439

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B05D1/36 B05D3/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B05D C09D IPK 6 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veräffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Kategorie® PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 1,12 Α vol. 097, no. 002, 28. Februar 1997 & JP 08 266995 A (MAZDA MOTOR CORP), 15. Oktober 1996 siehe Zusammenfassung DE 40 28 386 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 1,12 Α 12. März 1992 in der Anmeldung erwähnt DE 42 16 613 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 1,12 Α 25. November 1993 in der Anmeldung erwähnt DE 42 22 194 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 1,12 Α 13. Januar 1994 in der Anmeldung erwähnt -/--Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu IX Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips ader der ihr zugrundeliegenden "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Theorie angegeben ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und sall oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derzelben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche **10 4.** 05. 99 17. November 1998 Bevollmächtigter Bediensteter Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 GÖRTLER e.h.

1

Internationales Aktenzeichen
P. /EP 98/04439

		PC./EP 90	7 0 1 1 0 5
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 38 32 826 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 5. April 1990 in der Anmeldung erwähnt		
A	DE 38 25 278 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 1. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt		
A	DE 39 22 363 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 17. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt		
A	DE 43 39 870 A (BASF LACKE & FARBEN AG.) 24. Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt		
Α	EP 0 038 127 A (IMPERIAL CHEMICAL IND. LTD.) 21. Oktober 1981 in der Anmeldung erwähnt		
A	US 4 268 542 A (SAKAKIBARA ET AL.) 19. Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt		·
	*		
			·
		•	
	_		

1

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04439

		101/21	30,04433
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4028386 A	12-03-1992	KEINE	
	25-11-1993	AT 147290 T	15-01-1997
DE 4216613 A	23-11-1333	BR 9306380 A	15-09-1998
		DE 59305083 D	20-02-1997
		DK 641261 T	14-04-1997
		WO 9323177 A	25-11-1993 08-03-1995
		EP 0641261 A ES 2098741 T	01-05-1997
		JP 8500372 T	16-01-1996
		US 5503939 A	02-04-1996
	12 01 1004	AT 157378 T	15-09-1997
DE 4222194 /	13-01-1994	AU 668578 B	09-05-1996
		AU 4500193 A	31-01-1994
		BR 9306705 A	08-12-1998
		CA 2138041 A	20-01-1994
		DE 59307219 D	02-10-1997 20-01-1994
		WO 9401504 A EP 0649451 A	26-04-1995
!		ES 2111905 T	16-03-1998
		JP 8502686 T	26-03-1996
		US 5601878 A	11-02-1997
		ZA 9314692 A	25-01-1994
DE 3832826	A 05-04-1990	AU 616059 B	17-10-1991
DE 3032020	W 02-04 1330	AU 4315289 A	18-04-1990
1		CA 1329303 A	03-05-1994
		WO 9003229 A	05-04-1990 02-05-1990
		EP 0365775 A EP 0437453 A	24-07-1991
1	. '	ES 2052842 T	16-07-1994
		JP 2680294 B	19-11-1997
		JP 8318219 A	03-12-1996
		JP 6088014 B	09-11-1994 22-08-1991
		JP 3503740 T US 5275847 A	04-01-1994
DE 3825278	A 01-02-1990	AT 111925 T	15-10-1994 23-07-1992
		AU 626156 B AU 4041989 A	19-02-1990
		CA 1339966 A	21-07-1998
•		DE 58908414 D	27-10-1994
		WO 9001041 A	08-02-1990
		EP 0355433 A	28-02-1990
		EP 0397806 A	22-11-1990 01-02-1995
		ES 2064489 T KR 9400960 B	07-02-1994
1		US 5512322 A	30-04-1996
		US 5370910 A	06-12-1994
	A 17 01 1001	AT 111941 T	15-10-1994
DE 3922363	A 17-01-1991	CA 2057043 A,C	
		DE 59007283 D	27-10-1994
		DK 480959 T	06-02-1995
		WO 9100895 A	24-01-1991 22-04-1992
		EP 0480959 A ES 2064739 T	01-02-1995
		E3 2004/33 I	02 06 200

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04439

			T			Delug des
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE	3922363	Α		US	5256453 A	26-10-1993
DF	4339870	Α	24-05-1995	AT	176250 T	15-02-1999
		••		BR	9408129 A	05-08-1997
				WO	9514721 A	01-06-1995
				EP	0730613 A	11-09-1996
				JP	2854140 B	03-02-1999
				JP	9500416 T	14-01-1997
FD	38127	Α	21-10-1981	AR	226888 A	31-08-1982
-1	/	• •		AT	9877 T	15-11-1984
				AU	536340 B	03-05-1984
				AU	6908581 A	22-10-1981
				BR	8102215 A	24-11-1981
				CA	1187235 A	14-05-1985
				CS	248039 B	15-01-1987
				CS	226427 B	19-03-1984
				DK	169681 A	15-10-1981
				EG	15278 A	30-06-1986
				FI	811140 A,B,	15-10-1981
			GB	2073609 A,B	21-10-1981	
				GR	74115 A	06-06-1984
				IE	51131 B	15-10-1986 01-06-1985
				IN	156152 A	18-07-1987
				IN	160577 A 1779481 C	13-08-1993
				JP JP	2032947 B	24-07-1990
				JP	56157358 A	04-12-1981
				JP	1655775 C	13-04-1992
			JP	2097564 A	10-04-1990	
				JP	3014869 B	27-02-1991
				KE	3637 A	30-05-1986
				PT	72831 B	30-03-1982
	-			บร	4403003 A	06-09-1983
				US	4539363 A	03-09-1985
				ZA	8102240 A	28-04-1982
US 4268542	4268542	 A	19-05-1981	JP	53004048 A	14-01-1978
	, 7600376		15 30 1501	DE.	2658839 A	14-07-1977
			FR	2336188 A	22-07-1977	
				GB	1535448 A	13-12-1978
				ÜS	4137349 A	30-01-1979